

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-207120

(43)Date of publication of application : 22.07.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-376664

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2002

(72)Inventor : NAGAYAMA MASATOSHI  
YOSHIZAWA KOJI

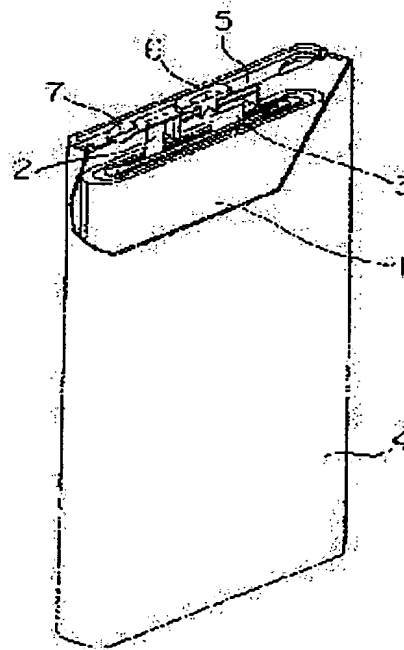
## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery, including Mn and preventing Mn from eluting from a first positive electrode active material including Al or Mg by effect of a second positive electrode active material, while excellent in cycle characteristics, thermal resistance and storage characteristics.

**SOLUTION:** The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode capable of occluding/discharging lithium, a negative electrode capable of occluding/discharging lithium, a separator or a lithium ion conductive layer interposed between the positive electrode or negative electrode, and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte.

The positive electrode contains a mixture of the first positive electrode active material and the second positive electrode active material. The first positive electrode active material comprises a lithium oxide containing manganese and containing aluminum or magnesium. The second positive electrode active material contains  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq z < 0.02$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-207120

(P2004-207120A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

テーマコード (参考)

5H029

5H050

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-376664 (P2002-376664)  
 (22) 出願日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (72) 発明者 永山 雅敏  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 芳澤 浩司  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

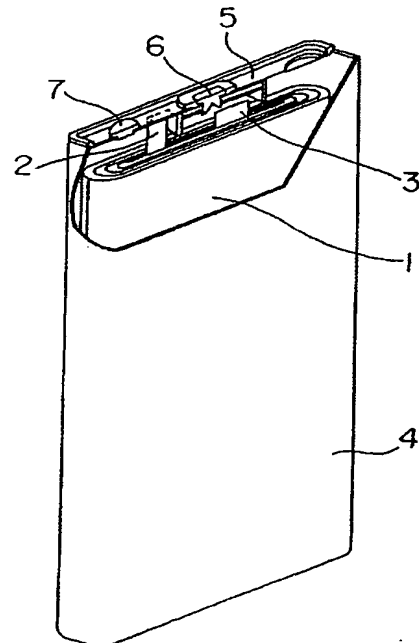
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 Mnを含み、かつ、AlまたはMgを含む第1正極活物質からのMnの溶出を、第2正極活物質の効果により防止し、サイクル特性、耐熱性、さらには保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータもしくはリチウムイオン導電性層およびリチウムイオン伝導性の非水電解質からなり、前記正極は、第1正極活物質および第2正極活物質からなる混合物を含み、前記第1正極活物質は、マンガンを含み、かつ、アルミニウムまたはマグネシウムを含むリチウム酸化物からなり、前記第2正極活物質は、 $Li_xCo_{1-y-z}Mg_yAl_zO_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq z < 0.02$ ) からなる非水電解質二次電池。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

リチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータもしくはリチウムイオン導電性層およびリチウムイオン伝導性の非水電解質からなり、

前記正極は、第1正極活物質および第2正極活物質からなる混合物を含み、

前記第1正極活物質は、マンガンを含み、かつ、アルミニウムまたはマグネシウムを含むリチウム酸化物からなり、

前記第2正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq z < 0.02$ ) からなる非水電解質二次電池。

## 【請求項2】

前記第1正極活物質は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{Me}_e\text{O}_2$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.3 < b \leq 0.5$ ,  $0.3 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d < 0.4$ ,  $0 < e \leq 0.1$ ,  $b + c + d + e = 1$ ) である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項3】

前記第1正極活物質は、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_2-b\text{O}_4$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $1.8 \leq b < 2$ ) である請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項4】

前記混合物における前記第2正極活物質の含有率が、10重量%以上である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【請求項5】

通常作動状態における充電終止電圧が、4.3～4.4Vに設定されている請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオンを利用する非水電解質二次電池に関し、特に、好適な正極の活物質に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという長を有している。ここで用いられる正極活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 等の複合酸化物が知られている。これらの複合酸化物は、金属リチウムに対して4V以上の電位を有している。

## 【0003】

正極活物質として用いられる複合酸化物には、それぞれ長所および短所があるため、複数の複合酸化物を混合し

て使用することが試みられている。例えば、異種元素を導入したリチウム複合マンガンスピネル酸化物を、異種元素を導入し、かつ、コバルトを含むリチウム複合ニッケル酸化物と混合して使用することが提案されている

(特許文献1参照)。特許文献1においては、さらに、電子伝導度の良好な第三の酸化物を正極活物質に含ませることが提案されている。

## 【0004】

また、例えば、異種元素を導入したリチウム複合コバルト酸化物とリチウム複合ニッケル酸化物とを混合することが提案されている(特許文献2参照)。

上述の複合酸化物のなかでは、リチウム複合マンガンスピネル酸化物や、Mnを導入したリチウム複合ニッケル酸化物は、高電位での安全性、サイクル特性や過充電時における耐熱性に優れている。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開2000-315503号公報(請求項1、11、第4頁)

## 20 【特許文献2】

特開2002-319398号公報(請求項1、第3頁)

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献1の場合、リチウムイオンの挿入により結晶が膨張するリチウム複合マンガンスピネル酸化物と、リチウムイオンの挿入により結晶が収縮するリチウム複合ニッケル酸化物とが、両方とも主成分として正極活物質に含まれている。そして、これらの相互作用により、サイクルの経過に伴う活物質粒子間の接触を安定に維持させることによって、サイクル特性の低下が抑制されている。

## 【0007】

したがって、それぞれの複合酸化物の長所が平均化されてしまい、アピールポイントが不明瞭になるという問題がある。すなわち、低コストで安全性を強調したリチウム複合マンガンスピネル酸化物を主活物質とする電池や、高容量を目指したリチウム複合ニッケル酸化物を主活物質とした電池に対し、優位性が生じなくなる。

## 【0008】

また、特許文献2においても、異種元素を導入したリチウム複合コバルト酸化物は、容量が小さいため、高容量なリチウム複合ニッケル酸化物と混合したときには、同様の問題が生じる。特に、リチウム複合コバルト酸化物に導入する異種元素がマグネシウム以外の場合、容量の低下は顕著である。

## 【0009】

さらに、別の問題として、リチウム複合マンガンスピネル酸化物や、Mnを導入したリチウム複合ニッケル酸化物を正極活物質に用いると、高温環境下で高電位状態の

マンガンが正極から電解液に溶出する傾向がある。従って、これらの酸化物は、高温においては、サイクル特性や保存特性に問題を有する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題を鑑みたものであり、マンガンを含むリチウム酸化物からなる第1正極活物質と、第1正極活物質からMnが溶出するのを防止する第2正極活物質とを混合して用いることにより、サイクル特性、耐熱性、保存特性等の全てにおいて優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

本発明は、リチウムを吸蔵・放出可能な正極、リチウムを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在するセパレータもしくはリチウムイオン導電性層およびリチウムイオン伝導性の非水電解質からなり、前記正極は、第1正極活物質および第2正極活物質からなる混合物を含み、前記第1正極活物質は、マンガンを含み、かつ、アルミニウムまたはマグネシウムを含むリチウム酸化物からなり、前記第2正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq z < 0.02$ ) からなる非水電解質二次電池に関する。

【0012】

前記第1正極活物質には、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.3 < b \leq 0.5$ ,  $0.3 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d < 0.4$ ,  $0 < e \leq 0.1$ ,  $b+c+d+e=1$ ) や、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_{2-b}\text{O}_4$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $1.8 \leq b < 2$ ) を用いることが好ましい。

【0013】

前記混合物における前記第2正極活物質の含有率は、10重量%以上であることが好ましい。

上記非水電解質二次電池の通常作動状態における充電終止電圧は、4.3~4.4Vに設定することが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池の正極は、第1正極活物質および第2正極活物質からなる混合物を含んでいる。

第1正極活物質は、マンガンを含み、かつ、アルミニウムまたはマグネシウムを含むリチウム酸化物からなり、第2正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq z < 0.02$ ) からなる。第1正極活物質は、Mnを含み、さらにAlまたはMgを含むため、ホットプレート試験や過充電試験においては良好な耐熱安全性を有し、充放電サイクル特性も良好である。ただし、高温においては、第1正極活物質からMnが電解液に溶出する傾向があるため、電池のサイクル特性等を十分に高める

には、Mnの溶出を抑制する必要がある。

なお、Mnはリチウムの脱離に伴って4価に酸化されるが、このような酸化状態であっても、 $\text{MnO}_2$ に代表されるように自然界で安定に存在できるため、高い安全性を有することができる。

【0015】

ここで、第2正極活物質は、第1正極活物質からのマンガン溶出を抑制する効果を有する。マンガン溶出が抑制されるメカニズムの詳細は、現在のところ明らかではないが、おそらく第1正極活物質に含まれるMnと、第2正極活物質に含まれるCoとの間に、相互作用が働くためと考えられる。また、このような相互作用は、第1正極活物質と第2正極活物質が、それぞれ異なる反応電位を有することに基づくものと考えられる。

さらに、第2正極活物質は、電子伝導性が高いことから、正極内で導電材として機能し、正極内に均一な電位分布を形成することが可能である。均一な電位分布が形成されると、過電圧状態となるMn量は相対的に減少し、結果として、マンガン溶出が抑制されるものと考えられる。

【0016】

好ましい第1正極活物質の一つとして、まず、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.3 < b \leq 0.5$ ,  $0.3 < c \leq 0.5$ ,  $0 < d < 0.4$ ,  $0 < e \leq 0.1$ ,  $b+c+d+e=1$ ) を挙げることができる。 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ は、過放電特性や過充電安全性に優れ、さらに充放電容量が高いという利点も有する。

【0017】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ において、Ni量示すb値が0.3以下では、高容量な活物質が得られず、0.5を超えると、活物質の容量が小さくなったり、耐熱性が低下したりする。また、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ において、Mn量示すc値が0.3以下では、サイクル特性の良好な活物質が得られず、0.5を超えると、活物質の容量が小さくなる。また、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ において、Coは放電電圧の上昇を防止する作用を有する。ただし、Co量示すd値が0.4以上では、第1正極活物質の耐熱性が低下することとなる。

【0018】

好ましい第1正極活物質の一つとして、また、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_{2-b}\text{O}_4$  (Mは、AlまたはMg) ( $1 \leq a \leq 1.2$ ,  $1.8 \leq b < 2$ ) を挙げることができる。 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_{2-b}\text{O}_4$ は、製造コストが低い点で有利であるだけでなく、高電位でも安全性が高いため、電池の作動電圧を上昇させた場合や過充電時における安全性に優れている。

【0019】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ や $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_{2-b}\text{O}_4$ において、元素M、すなわちAlまたはMgは、第1正極活

物質の耐熱性やサイクル特性をさらに改善する効果を有する。しかし、元素Mの量が多すぎると、第1正極活物質の容量低下等が見られるようになる。また、元素MとしてAlまたはMg以外の元素を加えると、第2正極活物質にそれらの元素が拡散して悪影響を与えることがある。

#### 【0020】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{M}_e\text{O}_2$ や $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{M}_2\text{-bO}_4$ において、aはこれらの合成直後の値を示している。Li量示すa値が1未満になると、これら活物質の合成時に、NiやCoなどの金属の酸化物が不純物として生成し易くなる。不純物を含んだ活物質を用いて電池を作製し、その充放電サイクルを繰り返すと、ガス発生などが起こりやすくなる。一方、a値が1.2を超えると、活物質の塩基性が増し、電極芯材の腐食等が起こるため不適である。

#### 【0021】

次に、第2正極活物質である $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $1 \leq x \leq 1.03$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,  $0.001 \leq z < 0.02$ )において、xは第2正極活物質の合成直後の値を示している。x値が1未満になると、第2正極活物質の合成時に、Coなどの金属の酸化物が不純物として生成し易くなる。不純物を含んだ活物質を用いて電池を作製し、その充放電サイクルを繰り返すと、ガス発生などが起こりやすくなる。一方、x値が1.03を超えると、活物質の塩基性が増し、正極芯材の腐食等が起こるため不適である。

#### 【0022】

Mgには、第2正極活物質の構造を安定化させ、耐熱性を向上させる効果がある。第2正極活物質におけるMg量を示すy値が0.005未満では、構造安定化やMn溶出抑制の効果が十分に得られない。一方、y値が0.1を超えると、第2正極活物質の容量低下等が見られるようになる。上述のように、Mgの場合、比較的多量に正極活物質に添加した場合でも第2正極活物質の容量を確保することができ、かつ、第1正極活物質からのマンガン溶出を抑制する効果が認められる。このことはMgが正極活物質の電子伝導性を高め、正極内に均一な電位分布を形成することに基づくものと考えられる。しかしながら、Alをはじめ、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、Mn、Ni、チタン(Ti)等、他の元素だけを用いても、マンガン溶出抑制の効果が得られなかったり、容量の著しい低下が見られたりする。

#### 【0023】

ただし、Alには、理由は明らかではないが、Mgによる構造安定化や耐熱性向上の効果をさらに高める作用がある。このような効果を得るにはz値が0.001以上であることが必要であるが、第2正極活物質におけるAl量は少量である必要があり、z値が0.02以上に

ると、第2正極活物質の容量低下等が見られるようになる。

#### 【0024】

第1正極活物質と第2正極活物質との混合物において、第1正極活物質からのマンガン溶出を抑制する効果を得るためには、前記混合物における第2正極活物質の含有率は、10重量%以上、さらには15重量%以上であることが好ましい。マンガン溶出抑制の点からは、前記混合物の半分以上が第2正極活物質であっても問題はないが、第1正極活物質の特色を生かし、サイクル特性や過充電時における耐熱性に優れた正極を得る観点からは、40重量%以下であることが好ましい。また、工程上の不備により、第1正極活物質の結晶性が低くなり、Mnの溶出が増えた場合においても安全性を確保する観点からは、10重量%以上30重量%以下が特に好ましい。

#### 【0025】

本発明の非水電解質二次電池は、通常作動状態での充電終止電圧を4.3~4.4Vに設定することが可能である。すなわち、Mnの溶出量は、環境温度と電圧に依存し、高電圧まで電池の充電を行うと、その溶解量は増加する。したがって、通常作動状態では、従来、充電終止電圧は、せいぜい4.2Vに設定されている。一方、本発明の非水電解質二次電池では、第1正極活物質からのMnの溶出を第2正極活物質が抑制しているため、4.2Vを超えて4.3~4.4Vの終止電圧まで充電を行なっても、Mnの溶出量は増加せず、安全性の確保が可能である。

#### 【0026】

本発明においては、上述のような特徴を有する正極を用いること以外、従来と同様の構成を採用することができる。

従って、リチウムを吸蔵・放出可能な負極としては、従来公知のものを特に限定なく用いることができる。例えば、リチウムを吸蔵・放出可能な材料として、合金材料、炭素材料、導電性ポリマ、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属硫化物等を用いることができる。これらのうちでは、炭素材料が最も好ましく用いられる。

#### 【0027】

炭素材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等を挙げることができるが、特に黒鉛が好ましい。

#### 【0028】

非水電解質には、特に限定はないが、非水溶媒にリチウム塩を溶解して調製したものを用いることが好ましい。非水溶媒には、従来公知の材料を使用することができるが、なかでもエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート類と、

ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類との混合溶媒が好ましい。また、リチウム塩としては、特に限定はないが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などを好ましく用いることができる。2種以上のリチウム塩を併用することもできる。

#### 【0029】

本発明に用いるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度および絶縁性を有する微多孔性薄膜を好ましく用いることができる。また、セパレータは、一定温度以上で細孔を閉塞し、内部抵抗を上昇させる機能を有することが好ましい。セパレータの孔径は、電極より脱離した正極・負極材料、導電剤等が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚さは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、セパレータの空隙率は、電子やイオンの透過性、素材、膜圧等に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。

#### 【0030】

また、リチウムイオン導電性層としては、ポリマー材料に電解液を吸収保持させ、正極や負極と一体化させたものを好ましく用いることができる。ポリマー材料としては、電解液を吸収保持できるものであれば特に限定なく用いることができるが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体例について図面を参照しながら説明する。

##### 《実施例1》

図1に、本実施例で作製した角型非水電解質二次電池（厚さ $5.2 \text{ mm}$ 、幅 $34 \text{ mm}$ 、高さ $50 \text{ mm}$ ）の一部を切り欠いた斜視図を示す。

#### 【0032】

##### （イ）正極の作製

第1正極活物質として $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ と、第2正極活物質として $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ とを、重量比で $90:10$ の割合で混合し、正極活物質の混合物を得た。

この混合物 $100$ 重量部に、導電材としてアセチレンブラックを $3$ 重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを $5$ 重量部、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加え、攪拌・混合して、ペースト状の正極合剤を得た。前記ポリフッ化ビニリデンは、予めN-メチル-2-ピロリドンに溶解してから用いた。

次に、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に、前記ペースト状正極合剤を塗布し、塗膜を乾燥後、ローラで圧延し、得られた極板を所定寸法に裁断して、正極を得た。

#### 【0033】

##### （ロ）負極の作製

平均粒径が約 $20 \mu\text{m}$ になるように粉碎・分級した鱗片状黒鉛 $100$ 重量部に、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムを $3$ 重量部混合した後、鱗片状黒鉛 $100$ 重量部あたり $1$ 重量部のカルボキシメチルセルロース（CMC）を含むCMC水溶液を加え、攪拌・混合して、ペースト状負極合剤を得た。

次に、厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に、前記ペースト状負極合剤を塗布し、塗膜を乾燥後、ローラで圧延し、得られた極板を所定寸法に裁断して、負極板を得た。

#### 【0034】

##### （ハ）電池の作製

上述のように作製した、それぞれ帯状の正極と負極とを、厚さ $25 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを間に介して、渦巻状に捲回し、極板群1を作製した。正極および負極には、それぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接した。極板群の上部に、ポリエチレン樹脂製絶縁リング（図示しない）を装着し、アルミニウム製電池ケース4の内部に収容した。正極リード2の他端は、アルミニウム製封口板5の内面にスポット溶接した。また、負極リード3の他端は、封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接した。次いで、電池ケース4の開口端部と封口板5の周縁部とをレーザ溶接した。そして、所定量の非水電解質を注入口から注入し、最後に注入口を、アルミニウム製の封栓7で封塞して、電池を完成させた。

非水電解質には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを、体積比 $30:70$ の割合で混合した混合溶媒に、 $1.0 \text{ mol/L}$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用いた。

#### 【0035】

##### 《実施例2》

第1正極活物質として $\text{LiMn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ と、第2正極活物質として $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ とを、重量比で $90:10$ の割合で混合した混合物を用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

#### 【0036】

##### 《実施例3》

第1正極活物質として $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ と、第2正極活物質として $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ とを、重量比で $90:10$ の割合で混合した混合物を用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

#### 【0037】

##### 《実施例4》

第1正極活物質として $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ と、第2正極活物質として $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}$

Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>とを、重量比90:10の割合で混合した混合物を用いたこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0038】

《比較例1》

正極活物質としてLiMn<sub>1.8</sub>Al<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>のみを使用したこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0039】

《比較例2》

正極活物質としてLiMn<sub>1.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>のみを使用したこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0040】

《比較例3》

正極活物質としてLiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>のみを使用したこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0041】

《比較例4》

正極活物質としてLiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>のみを使用したこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。

【0042】

[実験評価]

(イ) 初期容量

実施例1～4および比較例1～4で作製した、それぞれ2個の電池の充放電サイクルを、環境温度20℃で、それぞれ10回繰り返した。充電条件は、最大電流600\*

\*mA、充電終止電位が4.2Vの定電圧充電を2時間とした。放電条件は、電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電とした。そして、初期容量の評価を行なった。

次に、初期容量の評価が終わった電池をそれぞれ1個ずつ二つに分け、高温サイクル特性および高温保存特性の評価を行った。

【0043】

(ロ) 高温サイクル特性

10 環境温度45℃で、各電池の充放電サイクルを500サイクル繰り返した。充電条件は、最大電流600mA、充電終止電位が4.2Vの定電圧充電を2時間とした。放電条件は、電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流放電とした。そして、初期容量に対する500サイクル後の容量維持率を求めた。

【0044】

(ハ) 高温保存特性

環境温度20℃で初期容量を評価した後の充電状態の電池を、60℃で20日間放置した。その後、再度、環境温度20℃で、上記と同様の充放電条件にて充放電を行い、容量回復率を測定した。

【0045】

表1に、実施例および比較例の電池の正極活物質の組成を示す。また、表2に、上記実験評価で得られた初期容量、容量維持率および容量回復率の結果を示す。

【0046】

【表1】

	正極活物質		第1正極活物質: 第2正極活物質 (重量比)
	第1正極活物質	第2正極活物質	
実施例1	LiMn <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	LiCo <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.05</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	9:1
実施例2	LiMn <sub>1.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	LiCo <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.05</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	9:1
実施例3	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	LiCo <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.05</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	9:1
実施例4	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	LiCo <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.05</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	9:1
比較例1	LiMn <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>		—
比較例2	LiMn <sub>1.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>		—
比較例3	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>		—
比較例4	LiNi <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>		—

【0047】

【表2】

	初期容量(mAh)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
実施例1	674	82	96
実施例2	682	80	92
実施例3	840	86	93
実施例4	853	83	90
比較例1	632	58	60
比較例2	658	54	60
比較例3	847	62	72
比較例4	867	59	69

【0048】

50 表2からわかる通り、各実施例の電池は、比較例の電池

に比べ、高温サイクル特性に優れ、高温保存特性も良好であった。

なお、実施例1および実施例2の電池は、容量が比較的低いものの、第1正極活物質が低コストである上、安全性が高いことから保護回路等も簡易となるため、低コストで製造可能である点で有利である。

また、実施例3および実施例4の電池は、高容量であることから、高級需要者向けの高品質電池として有望である。

【0049】

【発明の効果】

以上述べたとおり、本発明によれば、Mnを含み、かつ、AlまたはMgを含む第1正極活物質からのMnの溶出を防ぐ第2正極活物質の効果により、第1正極活物

質の特長を生かすことができることから、サイクル特性、耐熱性、さらには保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

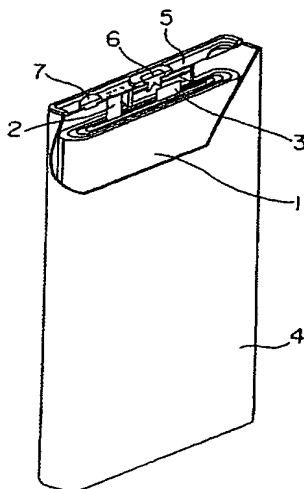
【図1】本発明の実施例に係る角型非水電解質二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

10

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AK19 AL03 AL04 AL06 AL07 AL08 AL12  
 AL16 AM03 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14 EJ04 EJ12 HJ01  
 HJ02 HJ18  
 5H050 AA07 AA09 BA17 CA08 CA09 CA29 CB03 CB07 CB08 CB09  
 CB12 CB20 EA10 EA24 FA05 HA01 HA02 HA18